



d'invention

Certificat d'utilité

COPIE CERTIFIÉE CONFORME

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le titre de propriété industrielle, correspondant à la demande ci-annexée, a été délivré le **2 8 AVR. 2006**

Fait à Paris, le **2 5 NOV. 2009**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. Planche", is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Alain CATHERINE CABINET HARLE ET PHELIP 7 rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: Q786FR2	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		ARTICLE D'OPTIQUE REVETU D'UN REVETEMENT ANTI-REFLETS MULTICHOUCHES ABSORBANT DANS LE VISIBLE ET PROCEDE DE FABRICATION.	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date
Priorité N° 1		France	17 déc. 2003
4-1 DEMANDEUR			
Nom		ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE	
Rue		147 rue de Paris	
Code postal et ville		94227 CHARENTON CEDEX	
Pays		France	
Nationalité		France	
Forme juridique		Société anonyme	
5A MANDATAIRE			
Nom		CATHERINE	
Prénom		Alain	
Qualité		CPI: bm [92-1045, Pas de pouvoir	
Cabinet ou Société		CABINET HARLE ET PHELIP	
Rue		7 rue de Madrid	
Code postal et ville		75008 PARIS	
N° de téléphone		33 1 53 04 64 64	
N° de télécopie		33 1 53 04 64 00	
Courrier électronique		cabinet@harle.fr	

6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages	Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	17	D 13, R 3, AB 1
Dessins		dessins.pdf	1	page 1, figures 2
Rapport de recherche antérieur				
Doc. de priorité. 1				FR 0351097
7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		607		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES		Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00
064 Déclaration d'un droit de priorité		EURO	15.00	1.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	10.00
Total à acquitter		EURO		485.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Cabinet HARLE et PHELIP, A.Catherine

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	7 janvier 2004	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0450042	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	Q786FR2	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

ARTICLE D'OPTIQUE REVETU D'UN REVETEMENT ANTI-REFLETS MULTICHOUCHES ABSORBANT DANS LE VISIBLE ET PROCEDE DE FABRICATION.

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
FR-office-specific-info.xml	Comment.PDF	textebrevet.pdf
dessins.pdf	application-body.xml	request.xml
Requetefr.PDF	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	A.Catherine
Date et heure de réception électronique:	7 janvier 2004 17:37:51
Empreinte officielle du dépôt	74:28:E3:52:8F:6A:BB:E7:A8:F6:0B:F3:B7:9F:69:AB:5E:2E:CF:80

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 28 bis, rue de Saint Petersburg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30




BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	Q786FR2
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0450042
TITRE DE L'INVENTION	
	ARTICLE D'OPTIQUE REVETU D'UN REVETEMENT ANTI-REFLETS MULTICHOUCHES ABSORBANT DANS LE VISIBLE ET PROCEDE DE FABRICATION.
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	ALAIN CATHERINE
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	THOMAS
Prénoms	Michèle
Rue	25, Allée des Sources
Code postal et ville	94310 ORLY
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	ARNAL
Prénoms	Alain
Rue	23, Grande Rue
Code postal et ville	55000 VILLES-SUR-SAULX
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	HELMSTETTER
Prénoms	Yvon
Rue	6, rue Le Boutet
Code postal et ville	55000 BOVIOLLES
Société d'appartenance	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PARIS, LE 12 FEVRIER 2004


CATHERINE Alain
 C.P.I. bm (92-1045 i)
 Cabinet HARLE ET PHELIP

La présente invention concerne, de manière générale, un article d'optique coloré, en particulier un verre ophtalmique coloré, tel qu'un verre solaire ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel article.

La technique de coloration la plus usuelle des verres organiques, dans
5 le domaine ophtalmique, consiste à tremper ces verres (substrats) organiques dans un bain de coloration aqueux comprenant des pigments solubilisés et/ou dispersés, ce bain étant généralement maintenu proche de l'ébullition (typiquement 90 à 95°C). Les pigments diffusent alors sous la surface des substrats.

10 Certains substrats, comme les polycarbonates (PC), sont très difficilement colorables par cette voie. Il est alors nécessaire d'ajouter au bain de coloration des solvants, souvent agressifs vis-à-vis des substrats. En outre, l'utilisation de ces solvants pose un problème tant sur le plan industriel que de l'environnement.

15 Une autre technique connue consiste à incorporer un agent colorant dans un revêtement déposé sur le substrat.

Ainsi, le brevet US 4,802,744 décrit un verre de lunette photochromique dont les deux faces optiques sont chacune revêtues d'une couche de monoxyde de titane, la couche de monoxyde de titane déposée
20 sur la face arrière étant revêtue d'une couche anti-reflets à base de MgF_2 .

Toutefois, dans le brevet US 4,802,755, les couches à base de monoxyde de titane ne font pas partie d'un empilement ayant des propriétés anti-réfléchissantes.

Le brevet américain 5,694,240 décrit un verre de lunette solaire
25 comportant, sur sa face arrière concave arrière un revêtement multicouches. Le revêtement multicouches comporte une couche d'oxyde de titane sous stoechiométrique TiO_x ($0,2 \leq x \leq 1,5$) absorbant dans le visible, adjacente au substrat, diminuant la transmission de la lumière visible d'au moins 10 %. Le revêtement multicouches comporte en outre une couche composite réduisant
30 la transmission des UV et constituée d'au moins deux couches alternées (typiquement TiO_2 et SiO_2) et éventuellement d'une couche anti-reflets bas indice de réfraction en oxyde ou fluorure métallique.

La demande internationale WO 97/27997 décrit notamment un revêtement anti-reflets bi-couche absorbant dans le visible, et comprenant
35 une couche fine extérieure d'un matériau de bas indice de réfraction,

disposée sur une très fine couche absorbante d'un oxynitride d'un métal de transition sous-stoechiométrique TiO_xN_y , avec x variant de 0,3 à 0,8 et y variant de 0,8 à 1,2. Le dépôt de ce revêtement est effectué par pulvérisation cathodique sur des substrats en verre minéral.

5 Enfin, le brevet européen EP 0834092 B1 décrit notamment un article d'optique à coefficient de transmission élevé comprenant un substrat transparent sur lequel est formé un revêtement transparent anti-reflets multicouches électriquement conducteur. Ce revêtement anti-reflets est constitué de couches alternées de haut indice de réfraction et de bas indice
10 de réfraction, comprenant des oxydes de titane et des oxydes de silicium.

Toutefois, l'article d'optique de EP 0834092 B1 possède une transmittance à une longueur d'onde de 550 nm variant de 98 à 99,5% environ, et ne peut donc être considéré comme étant coloré.

15 L'invention a donc pour objet de fournir un article d'optique, notamment un verre ophtalmique, coloré remédiant aux inconvénients de l'art antérieur ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel article.

20 L'invention a encore pour objet de fournir un article tel que défini ci-dessus comportant sur au moins une de ses faces principales, de préférence sa face concave arrière, un revêtement anti-reflets absorbant dans le visible, présentant une coloration homogène, stable dans le temps et résistant aux UV.

L'invention a également pour objet de fournir un procédé de dépôt d'un revêtement anti-reflets tel que défini ci-dessus par évaporation sous vide, sans chauffage du substrat.

25 Selon l'invention, l'article d'optique comprend un substrat transparent en verre organique ou minéral ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comportant un revêtement anti-reflets multi-couches, présentant une coloration homogène, stable dans le temps et résistant aux UV, caractérisé en ce que ledit revêtement anti-reflets
30 comprend au moins deux couches comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, absorbant dans le visible et diminuant le facteur de transmission (T_v) de l'article dans le visible d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 40 %, et mieux encore d'au moins 80 %, par rapport au même article d'optique non revêtu du revêtement anti-reflets selon l'invention.

Par couche absorbant dans le visible, on entend au sens de la présente demande, une couche d'un revêtement anti-reflets, qui a pour fonction de réduire le facteur de transmission de la lumière visible, c'est-à-dire dans la gamme de longueur d'onde allant de 380 à 780 nm.

5 Comme cela est bien connu dans la technique, le revêtement anti-reflets multicouches est formé d'un empilement d'au moins deux couches ayant alternativement un bas indice de réfraction (couche BI, $n_D^{25} < 1,5$) et un indice de réfraction élevé (couche HI, $n_D^{25} \geq 1,5$, préférentiellement $\geq 1,6$).

Typiquement, les revêtements anti-reflets comportent quatre ou plus
10 couches alternées BI et HI.

Comme cela est également bien connu, ces couches sont généralement des couches d'oxydes, de nitrures, de fluorures minéraux ou des mélanges de ceux-ci, tels que SiO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, Si₃N₄ ou MgF₂. De préférence, on utilise les oxydes minéraux.

15 Selon l'invention, l'empilement anti-reflets comporte au moins deux couches absorbant dans le visible, de sorte que le facteur relatif de transmission (Tv) dans le visible de l'article d'optique revêtu du revêtement anti-reflets soit diminué d'au moins 10%, de préférence d'au moins 40% et mieux d'au moins 80%, par rapport au même article non revêtu du
20 revêtement anti-reflets.

Typiquement, l'article d'optique revêtu du revêtement anti-reflets selon l'invention présente un Tv, facteur relatif de transmission dans le visible d'au plus 40%, mieux d'au plus 30% et mieux encore de moins de 20%, et de façon optimale de l'ordre de 15%.

25 Ces couches absorbantes peuvent comprendre un ou plusieurs oxydes de titane sous-stoechiométriques TiOx où x est inférieur à 2, de préférence varie de 0,2 à 1,2.

Les couches absorbant dans le visible peuvent être obtenues par évaporation d'un mélange de TiO et de Ti₂O₃. De préférence, la proportion
30 massique de TiO dans le mélange de TiO et de Ti₂O₃ est d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 %, et mieux encore d'au moins 70 %.

De préférence, les couches absorbant dans le visible de l'invention sont entièrement constituées d'oxydes sous-stoechiométriques TiOx. Néanmoins, elles peuvent comprendre des oxydes non absorbant dans le
35 visible tel que TiO₂ en proportions telles que ces oxydes n'affectent pas les

caractéristiques d'absorption de la lumière visible, c'est-à-dire qu'on obtienne une diminution du facteur de transmission T_v d'au moins 10%.

Dans la suite de la description et dans les revendications, on désigne par « oxyde de titane sous-stoechiométrique » aussi bien les oxydes de titane TiO_x ($x < 2$) et leurs mélanges que les mélanges TiO / Ti_2O_3 .

En général, ces couches absorbantes ont une épaisseur de 20 à 60 nm, préférentiellement de 30 à 50 nm.

De préférence, les couches absorbantes ont un coefficient d'extinction (k) de 0,2 à 2,4 pour toute longueur d'onde dans le domaine visible.

Généralement, les couches (HI) ont une épaisseur physique variant de 10 à 120 nm, et les couches (BI) ont une épaisseur physique variant de 10 à 100 nm.

Pour comparaison, une couche à base de TiO_2 présente un coefficient d'extinction proche de zéro pour toute longueur d'onde dans le domaine visible.

Les couches absorbantes ont un indice de réfraction n à température ambiante qui peut varier de 1,3 à 3,5, de préférence de 1,4 à 2,8 dans la gamme de longueurs d'ondes de 380 à 780 nm.

De préférence, encore, les couches absorbantes en oxyde de titane sous-stoechiométrique de l'invention ne comportent pas d'azote.

De manière générale le revêtement anti-reflets de l'article d'optique selon l'invention peut être déposé sur tout substrat transparent en verre organique ou minéral, et de préférence sur des substrats en verre organique.

Parmi les matières plastiques convenant pour les substrats, on peut citer les homo et copolymères de carbonate, (méth)acryliques, thio(méth)acryliques, de diéthylène glycol bisallylcarbonate tel que le matériau CR 39® commercialisé par PPG, d'uréthane, de thiouréthane, d'époxyde, d'épisulfure, et leurs combinaisons.

Les matériaux préférés pour les substrats sont les polyuréthanes (PU), les polythiouréthanes, les polymères (méth)acryliques et thio(méth)acryliques, et de préférence les polycarbonates (PC).

Par polycarbonate (PC), on entend au sens de la présente invention aussi bien les homopolycarbonates que les copolycarbonates et les copolycarbonates séquencés. Les polycarbonates sont disponibles dans le commerce, par exemple auprès des sociétés GENERAL ELECTRIC

COMPANY sous la marque LEXAN®, TEIJIN sous la marque PANLITE®, BAYER sous la marque BAYBLEND®, MOBAY CHEMICAL CORP. sous la marque MAKROLON® et DOW CHEMICAL Co. sous la marque CALIBRE®.

5 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le revêtement anti-reflets formé sur l'une au moins des faces du substrat comprend un empilement de couches alternées de haut indice (HI) et de bas indice (BI), dans lequel :

- l'une au moins des couches de haut indice de réfraction (HI) est constituée d'une couche absorbant dans le visible comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, et
- 10 - l'une au moins des couches de bas indice de réfraction (BI) comprend un mélange d'oxyde de silicium (SiO_2) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

15 Dans un tel mode de réalisation, l'une au moins des couches absorbantes à base d'oxyde de titane sous-stoechiométrique est une couche de haut indice de réfraction (HI), tandis que l'autre couche à base de SiO_2 et d' Al_2O_3 est une couche de bas indice (BI). La couche BI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) comprend préférentiellement de 1 à 5% en poids d' Al_2O_3 par rapport au poids total de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

20 Pour un dépôt en phase vapeur de la couche BI, de préférence, dans le matériau source comprenant le mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium, l'oxyde d'aluminium représente de 1 à 10% en poids, de préférence de 1 à 2% en poids du matériau source évaporable.

25 La couche de bas indice de réfraction (BI) à base d'un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium présente essentiellement deux effets. D'une part, elle permet d'améliorer l'homogénéité de la coloration sur l'ensemble de la surface optique de l'article optique, et, d'autre part, elle permet d'améliorer la durée de vie du revêtement anti-reflets, et sa résistance aux dégradations extérieures, en particulier aux UV.

30 Outre les couches à base d'oxyde de titane sous-stoechiométrique et la couche comprenant un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium, l'empilement anti-reflets tel que défini ci-dessus, peut également comprendre des couches (HI) et (BI) supplémentaires.

Ces couches (HI) supplémentaires peuvent être analogues à la couche (HI) à base d'oxyde de titane absorbant dans le visible, mais peuvent également être des couches (HI) classiques bien connues dans la technique.

De même, les couches (BI) supplémentaires peuvent être analogues à la couche (BI) comprenant un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium. Mais ce peut être également des couches (BI) classiques, comme par exemple des couches de SiO_2 .

Dans un tel mode de réalisation, de préférence, la couche de bas indice de réfraction (BI) comprenant un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium est adjacente à une couche absorbant dans le visible en oxyde de titane sous-stoechiométrique.

De manière particulièrement avantageuse, la couche BI comprenant un mélange $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est adjacente à deux couches HI absorbant dans le visible en oxyde de titane sous-stoechiométrique.

De préférence, l'empilement anti-reflets comprend au moins quatre couches alternées HI/BI, et mieux 6 couches ou plus.

D'une manière générale, les indices de réfraction n_D^{25} auxquels il est fait référence dans la présente invention sont les indices de réfraction à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C.

Selon la présente invention, l'empilement anti-reflets peut être appliqué sur la face avant et/ou la face arrière du substrat, mais il est de préférence appliqué exclusivement sur la face arrière. Lorsque le revêtement antireflets absorbant dans le visible est déposé en face arrière de l'article optique, l'aspect colorimétrique du verre ou de la face avant est quasiment identique à celui d'un verre non traité.

L'empilement antireflets selon l'invention est particulièrement adapté à des articles d'optique présentant une forte courbure concave, préférentiellement présentant un rayon de courbure de 90 mm ou moins et mieux de l'ordre de 70 mm.

Les substrats de l'article d'optique selon l'invention peuvent éventuellement être revêtus par des films anti-abrasion, antichoc, anti-rayures, ou autres revêtements classiquement utilisés.

Bien évidemment, l'article d'optique selon l'invention peut également comporter des revêtements formés sur le revêtement anti-reflets et capables de modifier leurs propriétés de surface, tels que des revêtements

antisalissures, hydrophobes. Il s'agit généralement de matériaux de type fluorosilane, de quelques nanomètres d'épaisseur.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un article comprenant un empilement anti-reflets comportant au moins deux couches absorbant dans le visible en oxyde de titane sous-stoechiométrique dans lequel l'ensemble des couches du revêtement anti-reflets sont déposées par évaporation sous vide.

Les figures 1 et 2 sont des graphiques respectivement du facteur de réflexion (ou réflectance) (R) en fonction de la longueur d'onde et du facteur de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde d'un article d'optique coloré selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention de façon plus détaillée mais non limitative.

Le graphe du facteur de transmission T en fonction de la longueur d'onde a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre DU 70 de la société Beckmann.

Le facteur relatif de transmission dans le visible T_v est calculé entre 380 et 780 nm en tenant compte :

- de l'illuminant C (CIE 1931)
- de l'observateur 2°.

Le spectre de réflexion $R = f(\lambda)$ a été mesuré avec un spectrophotomètre de la société Zeiss.

Les coefficients colorimétriques ont été calculées entre 380 et 780 nm en tenant compte :

- de l'illuminant D 65 (CIE 1976)
- de l'observateur 10°

h est l'angle de teinte

C est la chroma.

Les valeurs de n et k pour les couches TiO_x ont été déterminées de la façon suivante :

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde ont été déterminées pour une couche TiO_x « encapsulée », c'est-à-dire sur laquelle on a déposé une couche de SiO_2/Al_2O_3 , l'ensemble étant déposé sur un disque de silicium.

Pour cela, une couche de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ seule a été analysée dans un premier temps par ellipsométrie selon une méthode bien connue de l'homme de l'art.

L'épaisseur de la couche de TiOx a été déterminée par profilométrie mécanique.

Les spectres ellipsométriques de la couche encapsulée ont été mesurés pour 5 angles d'incidence, allant de 55° à 75° , et inversée simultanément, en fixant l'épaisseur de la couche TiOx à celle déterminée par profilométrie et en utilisant les caractéristiques de la couche $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comme déterminées auparavant.

Coefficient d'extinction

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente :

$$I = I_0 e^{-al} \text{ (Loi de Bouguer-Lambert)}$$

a est une constante appelée coefficient d'absorption (ou coefficient d'atténuation), caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés.

Le coefficient d'absorption est lié au coefficient d'extinction k (qui est également la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe $N = n + ik$) par la relation suivante : $a = 4\pi nk/\lambda$.

Facteur de réflexion :

$$R = \Phi_R/\Phi$$

Il caractérise la réflexion à l'interface de deux milieux par le rapport du flux lumineux réfléchi Φ_R et du flux lumineux incident Φ . En général, on détermine le facteur spectral de réflexion R_λ pour chaque longueur d'onde λ de la lumière incidente.

Facteur relatif de réflexion dans le visible R_V :

Ce facteur est utilisé en optique ophtalmique, pour caractériser l'effet visuel de la réflexion par le rapport du flux de lumière Φ_R réfléchi et du flux de

lumière incidente Φ tels qu'ils sont perçus par l'œil, c'est-à-dire pondérés pour chaque longueur d'onde, par l'efficacité lumineuse relative spectrale V_λ de l'œil. Ce facteur se calcule selon la formule suivante:

$$R_V = \frac{\int_{380}^{780} R_\lambda \Phi_\lambda V_\lambda d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi_\lambda V_\lambda d\lambda}$$

avec R_λ = facteur spectral de réflexion, Φ_λ = flux spectral incident, V_λ = efficacité lumineuse relative photopique spectrale de l'œil.

Facteur de transmission :

$$T = \Phi_v / \Phi$$

Il caractérise les propriétés de transmission d'un verre par le rapport du flux lumineux Φ_v émergeant de sa surface de sortie et du flux lumineux Φ incident sur sa surface d'entrée. En général, le facteur spectral de transmission T_λ du verre est déterminé pour chaque longueur d'onde λ de la lumière incidente.

Courbe de transmission :

Elle décrit les propriétés physiques du filtre de lumière qu'est le verre en présentant la variation de son facteur spectral de transmission T_λ en fonction de la longueur d'onde. Cette courbe permet d'observer la sélectivité spectrale du filtre et de déterminer le facteur de transmission physique T du verre sur toute plage de longueurs d'onde λ_1 à λ_2 par la formule :

$$T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_\lambda T_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_\lambda d\lambda}$$

avec Φ_λ = flux spectral incident.

Facteur relatif de transmission dans le visible T_v :

Ce facteur est spécifique de l'optique ophtalmique: il résume les propriétés physiologiques du filtre en un nombre unique: le rapport du flux de lumière émergeant du verre et du flux de lumière incident sur le verre tels

qu'ils sont perçus par l'œil, c'est-à-dire pondérés pour chaque longueur d'onde, par l'efficacité lumineuse relative spectrale V_λ de l'œil. Ce facteur se calcule selon la formule suivante:

$$T_V = \frac{\int_{380}^{780} \Phi_\lambda T_\lambda V_\lambda d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi_\lambda V_\lambda d\lambda}$$

avec T_λ = facteur spectral de transmission, Φ_λ = flux spectral incident, V_λ = efficacité lumineuse relative photopique spectrale de l'œil. C'est ce coefficient T_V qui est utilisé pour la description et la classification des verres solaires.

EXEMPLE 1

On a formé par évaporation sous vide, sur la face arrière d'un substrat en polycarbonate pourvue d'un primaire antichoc et d'un revêtement antiabrasion, une couche anti-rayures à base de SiO_2 , puis un revêtement anti-reflets selon l'invention comprenant six (6) couches et enfin un revêtement final hydrophobe (top coat).

La structure détaillée de l'empilement est indiquée dans le Tableau 1 :

TABLEAU 1

Ordre d'évaporation	Epaisseur de la couche déposée	Forme et nature du matériau de départ
1	100-110 nm	Granulés SiO_2
2	25-35 nm	Mélange d'oxydes de Ti sous-stoechiométrique
3	10-20 nm	SiO_2 dopée Al_2O_3 (BI) (LIMA de UMICORE)
4	45-55 nm	Mélange d'oxydes de Ti sous-stoechiométrique (HI) (TiO 70%, Ti_2O_3 30% en poids)
5	40-50 nm	SiO_2 dopée Al_2O_3 (BI) (LIMA de UMICORE)
6	35-45 nm	Mélange d'oxydes de Ti sous-stoechiométrique (HI)
7	70-80 nm	SiO_2 dopée Al_2O_3 (BI)
8	1-5 nm	Top Coat

Caractéristique du substrat en PC :

Verre afocal en polycarbonate de bisphénol A.

5

Primaire anti-choc

Latex de polyuréthane W234 de Baxenden. Epaisseur : 1 μm .

10 Revêtement anti-abrasion

Hydrolysate d'époxysilane (γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane). Epaisseur : 3 μm .

15 Le substrat ci-dessus est alors traité comme indiqué ci-après, sans ajout d' O_2 dans l'enceinte.

Les dépôts sont effectués dans une machine BALZERS BAK 760.

20 Tout d'abord, on impose un vide de 3×10^{-5} mbars. Le substrat est soumis à une préparation de surface qui consiste en un pré-nettoyage ionique par bombardement par des ions Argon à l'aide d'un canon à ions Commonwealth Mark II.

On dépose ensuite sur la surface pré-nettoyée une couche de SiO_2 (couche n°1) anti-rayures en évaporant un matériau source de silice par un canon à électrons (à 1 nm/s sous 5×10^{-5} mbars).

25 On procède alors au dépôt des 5 premières couches de l'empilement anti-reflets de l'invention mentionnées dans le tableau 1 :

	Matériau	Vitesse de dépôt	Pression (air)
Couche n°2	TiOx	1,5 à 2 nm/s	5×10^{-6} mbars
Couche n°3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 nm/s	10^{-5} mbars
Couche n°4	TiOx	1,5 à 2 nm/s	5×10^{-6} mbars
Couche n°5	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 nm/s	10^{-5} mbars
Couche n°6	TiOx	1,5 à 2 nm/s	5×10^{-6} mbars

On soumet le substrat obtenu revêtu des cinq premières couches du revêtement anti-reflets à un traitement de bombardement électronique.

On dépose alors la sixième couche de l'empilement anti-reflets ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) dans les conditions 1 nm/s sous une pression de 10^{-5} mbars.

Enfin, on dépose la couche finale hydrophobe par évaporation sous effet joule d'un matériau OF110 de la société OPTRON.

5 Les caractéristiques optiques du substrat en PC ainsi revêtu sont indiquées ci-après.

a) Caractéristiques de réflexion

La courbe de réflectance spectrale (à 15° d'incidence) de l'article obtenu est représentée sur la figure 1.

10 Les valeurs du facteur de réflexion dans le domaine du visible (380-780 nm) permettent de calculer la performance (R_m , R_v) du traitement antireflet et de quantifier la couleur du reflet résiduel dans le système colorimétrique CIE $L^*a^*b^*$. Le tableau 2 présente ces caractéristiques.

15

TABLEAU 2

$R_m(\%)$	$R_v(\%)$	Chroma : C^*	Angle de teinte : $h(^\circ)$	a^*	b^*
1,0	1,0	10	135	-7,0	7,0

b) Caractéristique de transmission

20 La figure 2 représente le facteur relatif de transmission dans le visible T_v en fonction de la longueur d'onde. On voit qu'avec le revêtement anti-reflets selon l'invention, on peut atteindre un facteur de transmission de l'ordre de 15%.

Le tableau 3 ci-dessous qualifie la couleur en transmission dans le système CIE $L^*a^*b^*$.

25

TABLEAU 3

$T_v\%$	Chroma : C^*	Angle de teinte : $b(^\circ)$	a^*	b^*
15	7,0	270	-0,5	-7,0

30 Après deux mois de vieillissement naturel (gardé dans une pochette papier), il n'y a pas de modifications significatives des propriétés d'absorption de l'anti-reflets.

EXEMPLE 2

Le même dépôt est effectué sur des verre afocaux ORMA®
d'ESSILOR (matériau obtenu par polymérisation de diallylcarbonate de
5 diéthylène glycol) revêtu d'un primaire et d'un revêtement anti-abrasion
identiques à ceux de l'exemple 1.

Les résultats au vieillissement naturel sont identiques à ceux de
l'exemple 1.

REVENDEICATIONS

1. Article d'optique comprenant un substrat transparent en verre organique ou minéral, ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comportant un revêtement anti-reflets multi-couches, caractérisé en ce que ledit revêtement anti-reflets comprend au moins deux couches, absorbant dans le visible et comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, les couches absorbant dans le visible étant telles que le facteur relatif de transmission de la lumière visible T_v est réduit d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 40 %, et mieux encore d'au moins 80 %, par rapport au même article ne comportant pas lesdites couches absorbant dans le visible.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches absorbant dans le visible ont un coefficient d'extinction (k) égal ou supérieur à 0,2, et de préférence variant de 0,2 à 2,4, pour toute longueur d'onde dans le domaine du visible allant de 380 à 780 nm.

3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le substrat est en verre organique.

4. Article selon la revendication 3, caractérisé en ce que le substrat en verre organique est en polycarbonate.

5. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets formé sur l'une au moins des faces du substrat comprend un empilement de couches alternées de haut indice (HI) de réfraction et de bas indice de réfraction (BI) dans lequel :

- l'une au moins des couches absorbant dans le visible est une couche haut indice (HI) comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, et
- l'une au moins des couches de bas indice (BI) comprend un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium.

6. Article d'optique selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de bas indice de réfraction (BI) comprenant un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium est adjacente à la couche de haut indice de réfraction (HI) absorbant dans le visible.

7. Article selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que chacune des couches de haut indice de réfraction (HI) du revêtement anti-reflets est

une couche absorbant dans le visible formée d'oxyde de titane sous-stoechiométrique.

8. Article selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que chacune des couches de bas indice de réfraction (BI) du revêtement anti-reflets comprend un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium.

9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde de titane sous-stoechiométrique des couches absorbantes répond à la formule TiO_x , dans laquelle x est inférieur à 2.

10. Article selon la revendication 9, caractérisé en ce que x varie de 0,2 à 1,2.

11. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'oxyde de titane sous-stoechiométrique est obtenu à partir d'un mélange de TiO et de Ti_2O_3 .

12. Article selon la revendication 11, caractérisé en ce que la proportion massique de TiO dans le mélange de TiO et de Ti_2O_3 est d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 %, et mieux d'au moins 70 %.

13. Article selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé en ce que, dans la couche de bas indice de réfraction (BI) SiO_2/Al_2O_3 , Al_2O_3 représente 1 à 5% en poids.

14. Article selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que l'empilement anti-reflets comprend aux moins quatre couches alternées HI/BI, et de préférence 6 couches.

15. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement anti-rayures formé sur le substrat, le revêtement anti-reflets étant déposé sur ledit revêtement anti-rayures.

16. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets est déposé exclusivement sur la face arrière du substrat.

17. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'article est un verre ophtalmique, en particulier un verre de lunette solaire, préférentiellement à forte courbure concave, pour des rayons de courbure de la face concave de 90 mm ou moins, préférentiellement de l'ordre de 70 mm.

18. Procédé de fabrication d'un article d'optique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'ensemble des couches de l'empilement anti-reflets est déposé par évaporation sous vide.

5 19. Article d'optique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le facteur relatif de transmission de la lumière visible T_v dudit article est d'au plus 40%, de préférence d'au plus 30%, mieux au plus 20% et mieux encore de l'ordre de 15%.

10 20. Article d'optique selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'empilement anti-reflets comprend les couches suivantes :

25-35 nm d'un mélange d'oxydes de titane sous-stoechiométriques ;

10-20 nm de SiO_2 dopée Al_2O_3 ;

45-55 nm d'un mélange d'oxydes de titane sous-stoechiométriques ;

40-50 nm de SiO_2 dopée Al_2O_3 ;

15 35-45 nm d'un mélange d'oxydes de titane sous-stoechiométriques ;

70-80 nm de SiO_2 dopée Al_2O_3 .

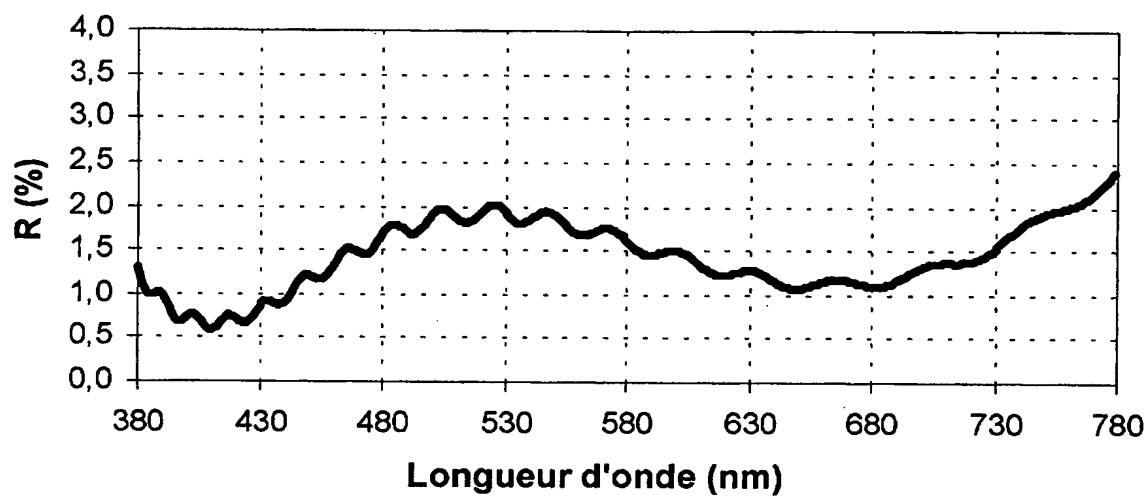


FIGURE 1

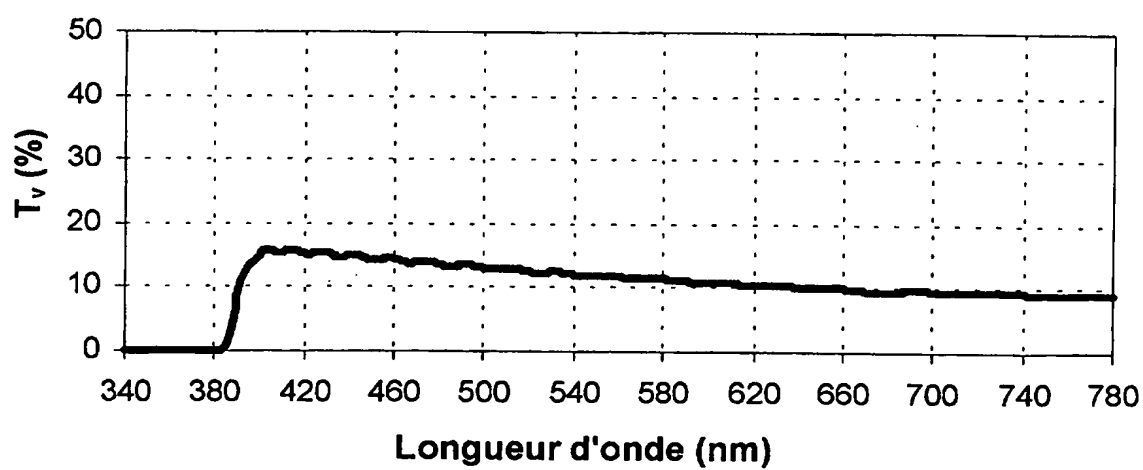


FIGURE 2

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

Après l'accomplissement de la procédure prévue par les textes rappelés ci-dessus, le brevet est délivré. L'Institut National de la Propriété Industrielle n'est pas habilité, sauf dans le cas d'absence **manifeste** de nouveauté, à en refuser la délivrance. La validité d'un brevet relève exclusivement de l'appréciation des tribunaux.

L'I.N.P.I. doit toutefois annexer à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention. Ce rapport porte sur les revendications figurant au brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n' étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1.ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
<p>US 5 728 456 A (KURMAN ERIC W ET AL) 17 mars 1998 (1998-03-17) * colonne 9, ligne 51 - colonne 10, ligne 48 ; figure 3 * * colonne 13, ligne 1 - ligne 10 *</p>	1, 3, 4, 16, 18
<p>EP 0 834 092 B (SOLA INTERNATIONAL INC) 29 octobre 2003 (2003-10-29) * alinéa '0031 ! - alinéa '0032 ! * * alinéa '0051 ! - alinéa '0052 ! ; figure 1 * * alinéa '0064 ! *</p>	1, 3-19
<p>US 5 694 240 A (STERNBERGH JAMES H) 2 décembre 1997 (1997-12-02) * colonne 2, ligne 24 - ligne 65 ; figure 1 * * colonne 4, ligne 19 - ligne 28 * * tableau 1 *</p>	1-4, 9, 16-19
<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 2000, no. 09, 13 octobre 2000 (2000-10-13) -& JP 2000 171605 A (SONY CORP), 23 juin 2000 (2000-06-23) * abrégé *</p>	1
<p>US 3 962 488 A (GILLERY FRANK H) 8 juin 1976 (1976-06-08) * abrégé * * colonne 2, ligne 57 - ligne 63 * * colonne 3, ligne 2 - ligne 6 * * colonne 3, ligne 28 - ligne 30 * * colonne 5, ligne 47 - ligne 49 *</p>	1, 9, 10, 18
<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200336 Derwent Publications Ltd., London, GB ; Class L03, AN 2003-378728 XP002284018 -& RU 2 200 337 C (GALYAUDINOV R T), 10 mars 2003 (2003-03-10) * abrégé *</p>	1

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT
L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA
PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES****Référence des documents**
(avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)**Revendications du
brevet concernées**

NEANT